

# UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS 法结合特征裂解途径分析鉴定薄荷水提物中 4 种类群化学成分

徐露露<sup>1</sup>, 焦其树<sup>1</sup>, 杨佳颖<sup>1</sup>, 王 菲<sup>1</sup>, 王子健<sup>2</sup>,  
姜艳艳<sup>1</sup>, 刘 斌<sup>1</sup>, 张加余<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 102488;

2. 北京中医药大学北京中医药研究所, 北京 100029)

**摘要:** 采用超高效液相色谱-线性离子阱-串联静电轨道阱高分辨质谱(UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS)法对薄荷水提物中 4 种类群化学成分进行分析鉴定。选取 Acquity UPLC<sup>®</sup> BEH C18 色谱柱(2.1 mm×100 mm×1.7 μm), 以乙腈-0.1%甲酸水溶液为流动相, 流速 0.30 mL/min, 梯度洗脱分析。根据高分辨质谱提供的准分子离子峰和碎片离子信息, 获取目标化合物的相对分子质量和结构信息, 并结合保留时间、对照品分析、参考文献数据和 ClogP 值等相关信息, 鉴定了 85 种化学成分, 包括 38 种黄酮、16 种酚酸、7 种苯丙素和 24 种萜类。结果表明, 采用 UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS 技术能够提高中药化学成分的分析效率, 该方法可为合理开发薄荷的药用和食用价值奠定化学基础。

**关键词:** 超高效液相色谱-线性离子阱-串联静电轨道阱高分辨质谱(UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS); 薄荷水提物; 类群化合物; 裂解途径; 化学成分

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)04-0424-09

doi: 10.7538/zpxb.2017.0117

## Rapid Identification of Four Groups Chemical Constituents of Aqueous Extracts from *Menthae Haplocalycis Herba* by UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS Combined with Cleavage Pathways

XU Lu-lu<sup>1</sup>, JIAO Qi-shu<sup>1</sup>, YANG Jia-ying<sup>1</sup>, WANG Fei<sup>1</sup>, WANG Zi-jian<sup>2</sup>,  
JIANG Yan-yan<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>1</sup>, ZHANG Jia-yu<sup>2</sup>

(1. School of Chinese Pharmacy, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China;

2. Beijing Research Institute of Chinese Medicine,

Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China)

**Abstract:** *Menthae Haplocalycis herba*, one kind of Chinese edible herbs, has been

收稿日期: 2017-07-06; 修回日期: 2017-09-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(81173520)资助

作者简介: 徐露露(1992—), 女(汉族), 河南人, 硕士研究生, 中药化学专业。E-mail: 2510464137@qq.com

通信作者: 张加余(1981—), 男(汉族), 山东人, 副研究员, 从事药物分析研究。E-mail: zhangjiayu0615@163.com

刘 斌(1967—), 男(汉族), 宁夏人, 教授, 从事中药(复方)有效成分发现与新药创制。

E-mail: liubinyan67@163.com

网络出版时间: 2018-02-10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180210.1450.026.html>

widely adopted for the clinical use in China for thousands of years. Over the last decades, the studies on chemical constituents of *Menthae Haplocalycis herba* have been widely reported. However, too much attention had been paid for its volatile constituents. Non-volatile components are also responsible for its medical efficacy based on the fact that it is usually decocted with water in the clinical practice. In the present study, a method of ultra-high performance liquid chromatography coupled with linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry (UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS) was developed for a comprehensive study of the chemical constituents in *Menthae Haplocalycis herba* aqueous extracts. Separation was performed with an Acquity UPLC® BEH C18 column (2.1 mm × 100 mm × 1.7 μm) with 0.1% formic acid aqueous solution and acetonitrile as the mobile phase with the speed of 0.30 mL/min under gradient conditions. Based on the accurate mass measurement (error < 5 × 10<sup>-6</sup>), MS/MS fragmentation pathways, different chromatographic behaviors, an important parameter ClogP value and compared with the standards and references, 85 compounds were unambiguously identified or tentatively characterized, including 38 flavonoids, 16 phenolic acids, 24 terpenoids and 7 phenylpropanoids. The result demonstrated that UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS can improve the analysis efficiency of the chemical constituents of traditional Chinese medicine (TCM) extracts, which also benefit to lay the chemical foundation for rational development of medical and edible value of *Menthae Haplocalycis herba*.

**Key words:** ultra-high performance liquid chromatography coupled with linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry (UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS); *Menthae Haplocalycis herba*; group compounds; fragmentation pathways; chemical compositions

薄荷 (*Menthae Haplocalycis herba*) 为唇形科植物薄荷 *Menthae Haplocalyx* Briq. 的干燥地上部分, 是一种药食两用的中药, 具有疏散风热、清利头目等功效, 临床上主要用于风热感冒、风温初起等<sup>[1]</sup>。目前, 对于薄荷的研究多集中于挥发性成分在药理及毒性方面的分析<sup>[2-4]</sup>。有研究表明, 薄荷中的非挥发性成分同样具有一定的药理活性, 如一些酚酸类、黄酮类、萜类化合物具有一定的抗炎、抗病毒、抗氧化等活性<sup>[5-7]</sup>, 但尚未见对薄荷水提取物中化学成分的系统性鉴定研究。

超高效液相色谱-质谱法 (UHPLC-MS) 结合了超高效液相色谱的快速分离能力和质谱的高灵敏度、高专属性的检测能力, 现已成为中药 (复方) 复杂体系成分结构鉴定的常用方法<sup>[8-9]</sup>。线性离子阱-串联静电轨道阱 (LTQ-Orbitrap) 高分辨质谱仪可提供分辨率高达 100 000 的相对分子质量和丰富的碎片信息, 在药物化学的分析研究、药效物质基础研究等方面具有独特的优势<sup>[10]</sup>。但是, 由于中药是一个非常复杂的

物质系统, 单纯依靠检测技术的进步难以实现其化学成分的全面鉴定。中药化学成分一般都是经一种或者几种生源途径生物合成的, 意味着同一味中药中的大部分成分呈现类群特征, 即拥有相同或者相似的母核骨架或者亚结构。在电喷雾质谱裂解过程中, 一般会发生类似的特征性质谱裂解反应, 可以揭示该类母核骨架或者亚结构, 对于从中药复杂物质体系中筛选鉴定相应的目标化学成分具有重要意义。

本工作拟采用 UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS 结合特征裂解途径对薄荷水提取物中的 4 种类群化学成分进行较为全面的分析和鉴定, 希望为薄荷的药材质量控制, 药效物质基础研究和临床应用提供参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

Dionex Ultimate 3000 超高效液相色谱仪, LTQ-Orbitrap XL 线性离子阱-串联静电轨道场质谱仪; 美国 Thermo Fisher 公司产品, 配

有电喷雾离子源(ESI), Xcalibur 2.1 工作站; Sartorius BT 25S 型十万分之一电子分析天平; 北京赛多利斯仪器有限公司产品; KQ-100DE 型数控超声波清洗器; 昆山市超声仪器有限公司产品。

## 1.2 药材与试剂

薄荷药材: 安国市祁奥饮片有限公司产品, 经北京中医药大学中药鉴定系张媛副教授鉴定为薄荷 *Menthae Haplocalyx* Briq. 的干燥地上部分, 其标本存于北京中医药大学中药学院; 乙腈、甲醇和甲酸: 均为色谱纯, 美国 Thermo Fisher 公司产品; 分析用水: 杭州娃哈哈有限公司产品; 木犀草苷、蒙花苷、香叶木苷、柚皮苷等对照品: 纯度 > 98%, 成都曼斯特生物科技有限公司产品; 橙皮苷和迷迭香酸等对照品: 纯度 > 98%, 由中国食品药品检定研究院提供; 薄荷苷 A 对照品: 自制, 经 UV、NMR 及 MS 方法进行了结构确定<sup>[11]</sup>, 由 HPLC 峰面积归一化法测得其纯度大于 98%。

## 1.3 溶液的配制

**1.3.1 标准品溶液的制备** 分别精密称取适量的薄荷苷 A、木犀草苷、柚皮苷、香叶木苷、橙皮苷、蒙花苷和迷迭香酸对照品, 加入甲醇超声溶解, 配制成一定浓度的混合溶液 A (薄荷苷 A、木犀草苷、柚皮苷、香叶木苷) 和 B (橙皮苷、蒙花苷和迷迭香酸), 过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜, 取续滤液, 即得标准品溶液。

**1.3.2 供试品溶液的制备** 称取 10 g 切成 5~8 mm 大小的薄荷药材, 加入 100 mL 水浸泡 1 h, 煎煮 2 次, 每次 1 h, 合并得到的水提液, 浓缩至约 100 mL, 静置冷却后, 取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜, 取续滤液, 即得供试品溶液。

## 1.4 实验条件

**1.4.1 色谱条件** 色谱柱: Waters Acquity UPLC BEH C18 柱 (2.1 mm  $\times$  50 mm  $\times$  1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相: A 为 0.1% 甲酸溶液, B 为乙腈; 梯度洗脱: 0~2 min (5% B), 2~7 min (5%~8% B), 7~20 min (8%~19.5% B), 20~23 min (19.5%~55% B), 23~25 min (55%~75% B), 25~30 min (75%~100% B), 30~32 min (100%~5% B); 流速 0.30 mL/min; 柱温 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量 2  $\mu\text{L}$ 。

**1.4.2 质谱条件** 电喷雾离子源(ESI), 正离子模式检测; 鞘气和辅助气: 均为氮气, 纯度 > 99%; 碰撞气: 氦气, 纯度 > 99.99%; 鞘气流速 40 arb, 辅助气流速 20 arb; 电离源电压 4 kV; 离子源温度 350  $^{\circ}\text{C}$ ; 毛细管电压 25 V; 管透镜电压 110 V。样品采用 FT 全扫描, 质量扫描范围  $m/z$  100~1 000, 检测分辨率为 30 000; 二级质谱采用数据依赖型扫描 (data dependent scan, DDS), 选取一级质谱丰度最高的 3 个离子进行碰撞诱导解离 (collision induced dissociation, CID) 碎片扫描, CID 激活单位 0.25 q, 激活时间 30 ms, 归一化碰撞能量为 35%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄荷药材中类群成分代表性对照品特征裂解规律分析

将混合对照品进行 LC/MS 分析, 采集数据并得到二级碎片离子后, 总结黄酮类、酚酸类及萜类的裂解规律, 并进行快速筛选鉴定。由于缺乏苯丙素类化合物的对照品, 故结合特征碎片及离子丰度等信息, 对苯丙素类化合物进行鉴定。

**2.1.1 黄酮类化合物裂解规律分析** 柚皮苷标准品的质谱图和裂解途径示于图 1, 其准分子离子峰为  $[\text{M}+\text{H}]^{+}$   $m/z$  581.186 5 ( $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{14}$ , 误差  $< 5 \times 10^{-6}$ )。经碰撞诱导解离后, 产生了一系列二级碎片离子  $m/z$  563、545、527、461、459、435、419、417、401、315 和 273。其中,  $m/z$  563、545 和 527 由母离子的糖基部分相继脱去 1 分子  $\text{H}_2\text{O}$  产生; 特征离子  $m/z$  435 为  $[\text{M}+\text{H}]^{+}$  脱去质量数为 146 u 的中性碎片产生, 推测该中性碎片为鼠李糖;  $m/z$  273 为  $m/z$  435  $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^{+}$  继续失去质量数为 162 u 的中性碎片后生成的离子, 推测该中性碎片为葡萄糖;  $m/z$  419 为  $m/z$  435  $[\text{M}+\text{H}-\text{Rha}]^{+}$  脱去氧原子产生的特征离子;  $m/z$  461 为母离子发生 RDA 裂解失去 120 u 的中性碎片产生, 此反应为黄酮类成分的特征性反应;  $m/z$  417 为  $m/z$  461  $[\text{M}+\text{H}-120]^{+}$  失去羰基和氧原子产生的碎片离子。

综上所述, 黄酮类化合物在质谱中容易失去 C 环中的羰基 (-28 u) 和氧原子 O (-16 u), 且易发生 RDA 裂解。薄荷中黄酮苷多为芸香苷、葡

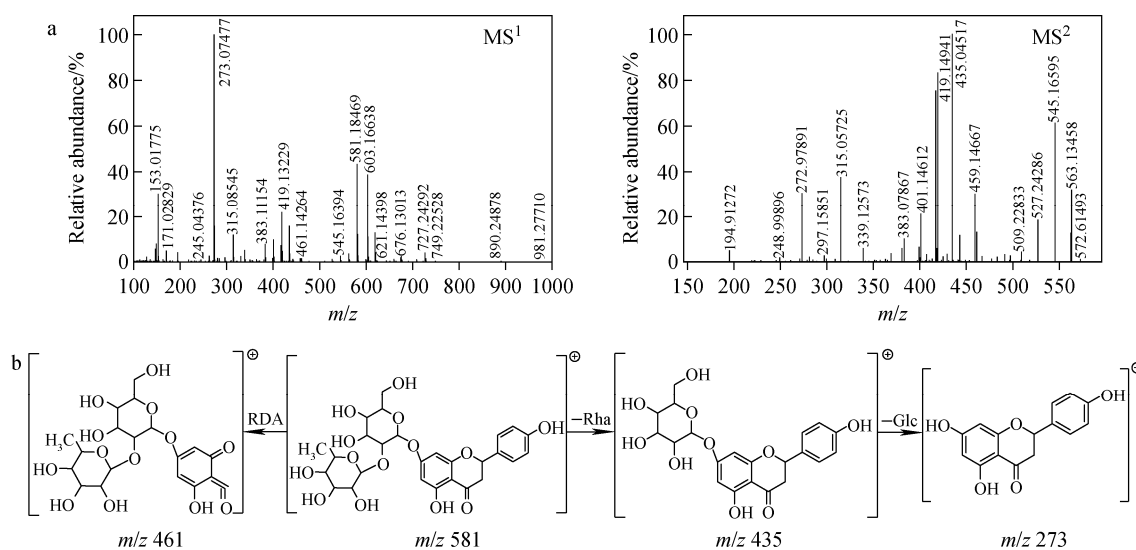


图1 正离子模式下,柚皮苷标准品的质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 1 MS spectra (a) and fragmentation pathway (b) of naringin at positive ion mode

葡萄糖苷和鼠李糖苷。在相同的碰撞能量下,黄酮苷易连续脱去葡萄糖和鼠李糖( $-162\text{ u}-146\text{ u}$ )、葡萄糖( $-162\text{ u}$ )、鼠李糖( $-146\text{ u}$ )等中性碎片,且易发生 RDA 裂解。

**2.1.2 酚酸类化合物裂解规律分析** 迷迭香酸标准品的质谱图和裂解途径示于图 2,其准分子离子峰为 $[M+H]^+$   $m/z$  361.091 8

( $C_{18}H_{17}O_8$ , 误差 $<5\times 10^{-6}$ ),其特征二级碎片离子有  $m/z$  343  $[M+H-H_2O]^+$ ,  $m/z$  315  $[M+H-H_2O-CO]^+$ ,  $m/z$  181  $[M+H-C_9H_8O_4]^+$ ,  $m/z$  163  $[M+H-C_9H_{10}O_5]^+$  和  $m/z$  145  $[M+H-H_2O-C_9H_{10}O_5]^+$ 。前期研究发现,薄荷中酚酸类成分的基本骨架多由咖啡酸和丹参素组成,因此,酚酸类化合物易发

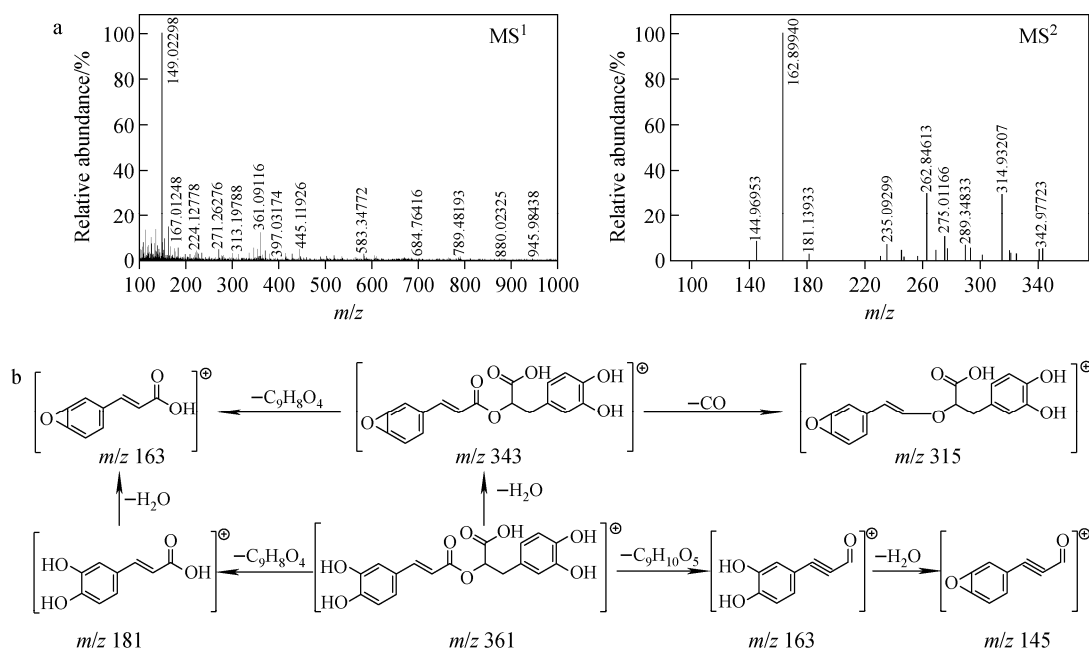


图2 正离子模式下,迷迭香酸标准品的质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 2 MS spectra (a) and fragmentation pathway (b) of rosmarinic acid at positive ion mode

生中性丢失脱去咖啡酸(−180 u)和丹参素(−198 u),且易脱去一些小分子化合物,如 $\text{H}_2\text{O}$ (−18 u)和 $\text{CO}$ (−28 u)等。

**2.1.3 萜类化合物裂解规律分析** 薄荷苷标准品的质谱图和裂解途径示于图3,其准分子离子峰 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 为 $m/z$  373.183 3( $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{Na}$ ,误差 $<5\times 10^{-6}$ ),属于单萜苷类成分,主要的二级碎片离子有 $m/z$  355 $[\text{M}+\text{Na}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 、 $m/z$  211 $[\text{M}+\text{Na}-\text{Glc}]^+$ 、 $m/z$  193 $[\text{M}+\text{Na}-\text{OGlc}]^+$ 和 $[\text{M}+\text{Na}-\text{H}_2\text{O}-\text{Glc}]^+$ 。通过以上

分析发现,萜类化合物容易脱去母核上的一些小分子取代基,比如羟基等,除此之外,脱去糖也是其主要特征。

## 2.2 薄荷水提取物化学成分鉴定

按照1.4节方法分析薄荷水提取物及其标准品,得到正离子模式下的总离子流图,分别示于图4、图5。根据获得的精确分子质量信息推测其可能的元素组成,并结合多级质谱裂解碎片种类和丰度等信息,通过标准品比对及查阅相关文献,对薄荷水提取物中的化学成分进行

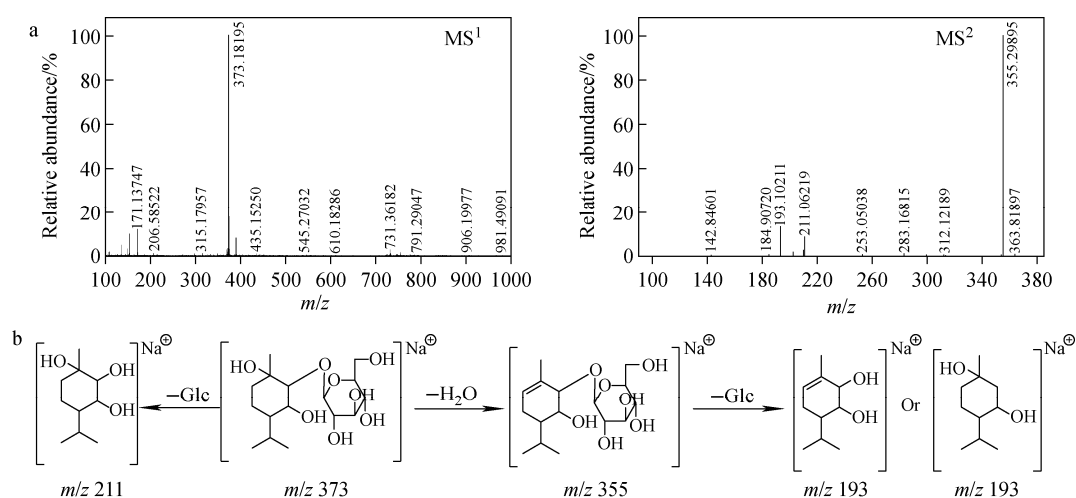


图3 正离子模式下,薄荷苷标准品的质谱图(a)和裂解途径(b)

Fig. 3 MS spectra (a) and fragmentation pathway (b) of bohenoside A at positive ion mode

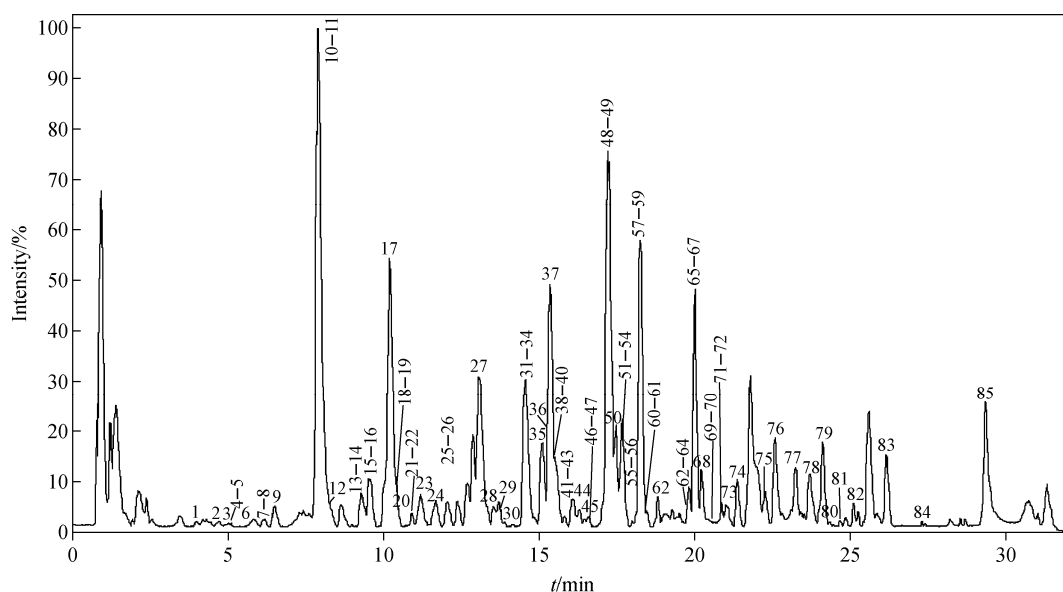
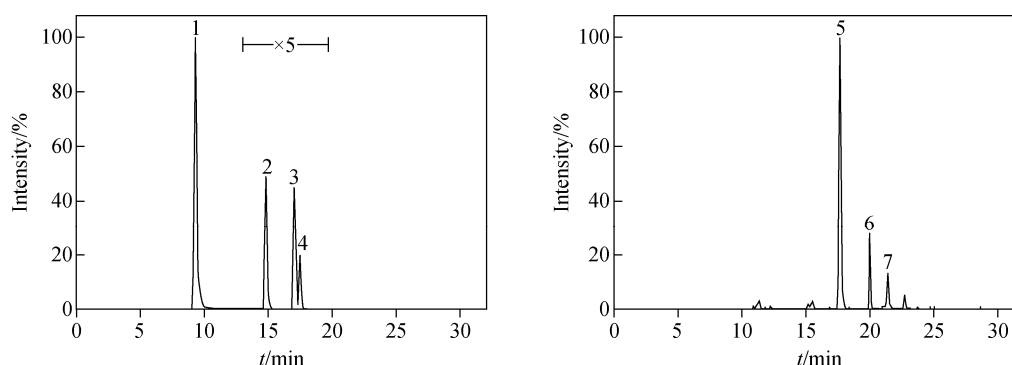


图4 薄荷水提取物的总离子流图

Fig. 4 TIC of aqueous extracts from *Menthae Haplocalycis herba* at positive ion mode



注:1. 薄荷苷 A;2. 木犀草苷;3. 柚皮苷;4. 香叶木苷;5. 橙皮苷;6. 蒙花苷;7. 迷迭香酸

图5 标准品的总离子流图

Fig. 5 TIC of standards from *Menthae Haplocalycis herba* at positive ion mode

鉴定,结果列于附表1(因篇幅所限,请读者登录本刊网站于该文章下载处下载附表1)。

**2.2.1 黄酮类群化合物的结构鉴定** 薄荷中的黄酮类化合物主要有二氢黄酮和二氢黄酮苷、黄酮和黄酮苷。根据黄酮类成分的裂解规律及相关文献<sup>[12-21]</sup>,从薄荷水提取物中共鉴定出38种黄酮类成分,包括2种二氢黄酮、4种二氢黄酮苷、20种黄酮、10种黄酮苷、2种异黄酮,其中橙皮苷、香叶木苷、柚皮苷、木犀草苷和蒙花苷通过标准品比对鉴定,其余化合物的鉴定主要以F22(二氢黄酮)、F26(黄酮苷)和一对同分异构体(黄酮)F36和F38为例进行详述。

化合物F22的保留时间为18.23 min,在正离子模式下,其准分子离子峰为 $[M+H]^+$   $m/z$  303.085 4,根据元素组成分析,该化合物的分子式为 $C_{16}H_{14}O_6$ 。主要碎片离子为 $m/z$  285、179、177、153、147、137。其中, $m/z$  285为母离子失去1分子 $H_2O$ 得到的; $m/z$  177可能为母离子丢失B环产生,这是二氢黄酮的典型裂解方式; $m/z$  153、147、137为黄酮骨架发生RDA裂解而产生。由此可知,该黄酮母核A环上有2个—OH,B环上有1个—OH和1个—OCH<sub>3</sub>。通过与文献<sup>[12]</sup>对比,发现该化合物的串联质谱碎裂规律与橙皮素相符,因此推断化合物F22为橙皮素。

化合物F26的保留时间为20.23 min,其准分子离子峰为 $[M+H]^+$   $m/z$  595.200 9,根据元素组成分析,该化合物的分子式为 $C_{28}H_{34}O_{14}$ 。主要的二级碎片离子有 $m/z$  577、559、449、448、433、287。其中, $m/z$  449为 $[M+H]^+$ 失

去质量数为146 u的中性碎片后生成的离子,推测该中性碎片为鼠李糖; $m/z$  433为 $[M+H]^+$ 脱去质量数为162 u的中性碎片后产生的特征离子,推断该中性碎片可能为葡萄糖; $m/z$  287为 $[M+H]^+$ 相继失去葡萄糖和鼠李糖中性碎片后生成的离子。说明该化合物并非直接脱去糖基,而是逐步失水产生 $m/z$  577、 $m/z$  559碎片离子。根据文献报道<sup>[13-14]</sup>,留兰香中含有香蜂草苷,且香蜂草苷的裂解途径与化合物F26相符,通过与标准品比较,进一步确定该化合物为香蜂草苷。

化合物F36和F38的保留时间分别为25.09 min和27.29 min,在正离子模式下,二者具有相同的准分子离子峰 $[M+H]^+$   $m/z$  359.112 5,根据元素组成分析,其分子式均为 $C_{19}H_{18}O_7$ 。二者的主要碎片离子为 $m/z$  344  $[M+H-CH_3]^+$ 、 $m/z$  326  $[M+H-CH_3-H_2O]^+$ 、 $m/z$  298  $[M+H-CO_2-OH]^+$ ;此外,F36还产生了 $m/z$  343  $[M+H-O]^+$ 和 $m/z$  315  $[M+H-O-CO]^+$ 碎片离子,而F38还产生了 $m/z$  329  $[M+H-2CH_3]^+$ 和 $m/z$  311  $[M+H-OCH_3-OH]^+$ 碎片离子。因此推测化合物F36和F38分别为5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮和梔子黄素B。根据文献报道<sup>[13]</sup>,辣薄荷中含有5-羟基-6,7,3',4'-四甲氧基黄酮和梔子黄素B,通过比较二者的ClogP值发现,前者极性大于后者,这与本实验的鉴定结果相符。

**2.2.2 酚酸类群化合物的结构鉴定** 通过对薄荷中代表性的酚酸类成分进行分析得出其裂

解规律,并结合相关文献<sup>[22-24]</sup>,从薄荷水提取物中共鉴定出16种酚酸类成分,其中迷迭香酸通过标准品鉴定,其他化合物的鉴定以PA1、PA11、PA13和PA15为例进行阐述。

化合物PA1、PA11、PA13和PA15为一组同分异构体,它们的保留时间分别为15.21、18.77、19.76、20.37 min,且具有相同的准分子离子峰 $[M+H]^+$   $m/z$  341.065 6,根据元素组成分析,其分子式为 $C_{18}H_{12}O_7$ 。它们的主要碎片离子有 $m/z$  323  $[M+H-H_2O]^+$ 、 $m/z$  297  $[M+H-H_2O-CO]^+$ 、 $m/z$  187  $C_{10}H_9O_3^+$ ; PA11、PA13和PA15还产生了 $m/z$  309  $[M+H-H_2O-O]^+$ 和 $m/z$  147  $C_9H_6O_2^+$ 碎片离子。通过比较离子丰度、ClogP值及查阅相关文献<sup>[22]</sup>,最终推测PA1、PA11、PA13和PA15可能分别为2,9,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-Dihydro-7H-benzo [f] naphtho [1,8-bc] oxepine-8-carboxylic acid, 2,4,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-benzo [f] naphtho [1,8-bc] oxepine-8-carboxylic acid, Salvianolic acid G和2,11,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-benzo [f] naphtho [1,8-bc] oxepine-8-carboxylic acid。

**2.2.3 萜类群化合物的结构鉴定** 薄荷水提取物中的萜类以单萜及单萜苷为主,还有少量的其他萜类成分。本研究采用UHPLC-LTQ-Orbitrap技术对薄荷水提取物进行分析,通过分析裂解规律,并查阅文献<sup>[25-27]</sup>,从薄荷水提取物中共鉴定出24种萜类成分,包括10种单萜、13种单萜苷和1种三萜,其中薄荷苷A是通过与标准品比对确定的。以化合物T2和T5为例,介绍薄荷水提取物中萜类成分的鉴定过程。

化合物T2和T5的保留时间分别为5.09、6.21 min,准分子离子峰均为 $[M+H]^+$   $m/z$  185.117 2,根据元素组成分析,分子式均为 $C_{10}H_{16}O_3$ 。通过碰撞诱导解离,二者的主要碎片离子有 $m/z$  167  $[M+H-H_2O]^+$ 和 $m/z$  149  $[M+H-2H_2O]^+$ ,说明二者均含有2个—OH。此外,化合物T2还产生了 $m/z$  157  $[M+H-CO]^+$ 、 $m/z$  143  $[M+H-C_3H_7]^+$ 碎片离子;而化合物T5还产生了 $m/z$  139  $[M+H-H_2O-CO]^+$ 和 $m/z$  125  $[M+H-H_2O-C_3H_7]^+$ 碎片离子。通过对比二者的ClogP

值,推测化合物T2和T5可能分别为(2R,3R)-2,3-Dihydroxy-3-methyl-6-(propan-2-ylidene)cyclohexanone和(1R\*,2S\*)-1,2-Dihydroxy-*p*-menth-4(8)-en-3-one<sup>[26]</sup>。

**2.2.4 苯丙素类群化合物的结构鉴定** 由于薄荷中苯丙素类成分的含量较低,标准品不易获得,因此,通过分析其特征碎片,最终从薄荷水提取物中鉴定出7种苯丙素类化合物,鉴定过程以化合物P2和P3为例进行详述。

化合物P2和P3的保留时间分别为11.90 min和12.12 min,准分子离子峰为 $[M+Na]^+$   $m/z$  531.183 7,根据元素组成分析,其分子式均为 $C_{25}H_{32}O_{11}$ 。二者的主要碎片离子均为 $m/z$  513  $[M+Na-H_2O]^+$ 、 $m/z$  501  $[M+Na-CH_2O]^+$ 、 $m/z$  369  $[M+Na-Glc]^+$ 、 $m/z$  351  $[M+Na-Glc-H_2O]^+$ ,说明二者结构相似,均有葡萄糖和—CH<sub>2</sub>OH结构。化合物P2支链断裂产生了 $m/z$  471  $[M+Na-C_3H_8O]^+$ 碎片离子,通过比较二者的ClogP值,发现化合物P3的极性小于P2,推测化合物P2和P3分别为Clemastanin A和(2R,3R)-2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-5-(3-hydroxypropyl)-2,3-dihydro-1-benzofuran-7-yl- $\beta$ -D-glucopyranoside。

### 3 结论

本研究采用UHPLC-LTQ-Orbitrap HRMS技术对薄荷水提取物中的化学成分进行系统研究,通过高分辨质谱中的精确分子质量信息得到元素组成以及裂解碎片数据,结合标准品比对、裂解规律及相关文献初步分析鉴定出85种化合物,包括38种黄酮、16种酚酸、7种苯丙素和24种萜类,该实验结果可为薄荷的药材质量控制、药效物质基础研究和临床应用奠定基础。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典2015年版(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2015:377.
- [2] 陈光亮,姚道云,汪远金,等. 薄荷油药理作用和急性毒性的研究[J]. 中国药理与临床, 2001, 17(1):10-12.

- CHEN Guangliang, YAO Daoyun, WANG Yuanjin, et al. Studies on the pharmacologic effects and acute toxicity of peppermint oil[J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 2001, 17(1): 10-12(in Chinese).
- [3] 张荣发,杨宗发,江尚飞. 薄荷油的药理毒理作用研究进展[J]. 中国药业,2012,21(19):1-3.
- ZHANG Rongfa, YANG Zongfa, JIANG Shang-fei. Research progress on pharmacological and toxicological effects of peppermint oil[J]. Pharmaceutical Monographs, 2012, 21(19): 1-3(in Chinese).
- [4] 陈智坤,梁呈元,任冰如,等. 薄荷属植物挥发性成分及药理作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2013,25(6):856-861,865.
- CHEN Zhikun, LIANG Chengyuan, REN Bingru, et al. Advances in the studies of chemical constituents and pharmacological activities of volatile components from *Mentha* L. [J]. Natural Product Research and Development, 2013, 25(6): 856-861, 865(in Chinese).
- [5] 张继东,王庆琪. 薄荷残渣中化学成分及抗炎作用[J]. 山东医药工业,2000,19(3):34-35.
- ZHANG Jidong, WANG Qingqi. Chemical composition and anti-inflammatory effect of Mint residue[J]. Shandong Medical Industry, 2000, 19(3): 34-35(in Chinese).
- [6] SHEN M F, XIAO-MENG LI, SHAN Q Y. Research progress of chemical compositions and pharmacological actions of mentha canadensis [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2012, (30): 1 484-1 487.
- [7] 何希望,李晓宇,孙蓉. 基于功效和毒性的薄荷化学成分研究进展[J]. 中国药物警戒,2011,8(12):746-749.
- HE Xiwang, LI Xiaoyu, SUN Rong. Research development on chemical composition in herba menthae related with efficacy and toxicity[J]. Chinese Journal of Pharmacovigilance, 2011, 8(12): 746-749(in Chinese).
- [8] 王子健,刘颖,刘思懿,等. UPLC-HRMS<sup>n</sup> 结合高能诱导裂解快速鉴定麦冬中高异黄酮类成分[J]. 质谱学报,2016,37(6):481-491.
- WANG Zijian, LIU Ying, LIU Siyi, et al. Rapid identification of homoisoflavonoids in ophiopogon japonicas based on UPLC-HRMS<sup>n</sup> combined HCD method[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(6): 481-491(in Chinese).
- [9] 杨宗林,赵静. UPLC-Q-TOF MS 定性定量分析淫羊藿中淫羊藿苷类似物[J]. 质谱学报,2017, 38(1):19-29.
- YANG Zonglin, ZHAO Jing. Qualitative and quantitative analysis of icariin analogues in epimedium koreanum by UPLC-Q-TOF MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2017, 38(1): 19-29(in Chinese).
- [10] XU L L, GUO F X, CHI S S, et al. Rapid screening and identification of diterpenoids in tinospira sinensis based on high-performance liquid chromatography coupled with linear ion trap-orbitrap mass spectrometry[J]. Molecules, 2017, 22(6): 912.
- [11] 徐超. 薄荷化学成分研究[D]. 北京:北京中医药大学,2009.
- [12] YE X L, CAO D, ZHAO X, et al. Chemical fingerprint and metabolic profile analysis of Citrus reticulata 'Chachi' decoction by HPLC-PDA-IT-MS<sup>n</sup> and HPLC-quadrupole-Orbitrap-MS method [J]. Journal of Chromatography B, 2014, (970): 108-120.
- [13] 郑健,高慧媛,陈广通,等. 留兰香的活性成分(Ⅱ)[J]. 沈阳药科大学学报,2006,23(4):212-215,255.
- ZHENG Jian, GAO Huiyuan, CHEN Guangtong, et al. Chemical constituents of the active parts of *Mentha spicata* L. (Ⅱ) [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2006, 23(4): 212-215, 255(in Chinese).
- [14] 钟慧臻,徐玉娟,李春美,等. 高效液相色谱-电喷雾离子阱质谱法测定荔枝果肉中酚类物质[J]. 广东农业科学,2010,37(4):11-14.
- ZHONG Huizhen, XU Yujuan, LI Chunmei, et al. Analysis of phenolic compounds in pulp of litchi by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2010, 37(4): 11-14(in Chinese).
- [15] CUYCKENS F, CLAEYS M. Mass spectrometry in the structural analysis of flavonoids [J]. Journal of Mass Spectrometry Jms, 2004, 39(1): 1-15.
- [16] 陈向阳,张乐,吴莹,等. LCMS-IT-TOF 法快速分析薄荷黄酮部位的主要化学成分[J]. 北京中医药大学学报,2015,38(8):546-550.
- CHEN Xiangyang, ZHANG Le, WU Ying,

- et al. Rapid analysis of chemical compositions in the flavonoid fraction of *Mentha haplocalyx* Briq. with LCMS-IT-TOF[J]. Journal of Beijing University of Traditional Chinese Medicine, 2015, 38(8): 546-550(in Chinese).
- [17] 林彤,段金廛,钱大玮,等. HPLC-MS/MS 联用技术分析鉴定苏薄荷中的黄酮类成分[J]. 中国天然药物, 2006, 4(2): 111-115.
- LIN Tong, DUAN Jin'ao, QIAN Dawei, et al. Identification of flavonoids from herb of *Mentha haplocalyx* by HPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2006, 4(2): 111-115 (in Chinese).
- [18] FERRERES F, SILVA B M, ANDRADE P B, et al. Approach to the study of C-glycosyl flavones by ion trap HPLC-PAD-ESI/MS/MS: application to seeds of quince (*Cydonia oblonga*) [J]. Phytochemical Analysis Pca, 2003, 14(6): 352-359.
- [19] JAHANIANI F, EBRAHIMI S A, RAHBAR-ROSHANDEL N, et al. Xanthomicrol is the main cytotoxic component of *Dracocephalum kotschyii* and a potential anti-cancer agent[J]. Phytochemistry, 2005, 66(13): 1 581-1 592.
- [20] ZHANG J Y, LI N, CHE Y Y, et al. Characterization of seventy polymethoxylated flavonoids (PMFs) in the leaves of *Murraya paniculata*, by on-line high-performance liquid chromatography coupled to photodiode array detection and electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2011, 56(5): 950-961.
- [21] 李伟,冯育林,黎田儿,等. UPLC-Q-TOF/MS 技术结合诊断离子方法快速分析连钱草中黄酮类化合物[J]. 质谱学报, 2016, 37(6): 504-516.
- LI Wei, FENG Yulin, LI Tianer, et al. Rapid analysis on flavonoids in *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr by UPLC-Q-TOF/MS coupled with diagnostic ions[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(6): 504-516(in Chinese).
- [22] 董昕,徐立,娄子洋. 丹参药材中水溶性及脂溶性成分的电喷雾离子阱质谱研究[J]. 中国药学杂志, 2010, 45(14): 1 048-1 054.
- DONG Xin, XU Li, LOU Ziyang. Determination of chemical components from *Salvia miltiorrhiza* Bunge by electrospray ion-trap mass spectrometry[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2010, 45(14): 1 048-1 054(in Chinese).
- [23] LUO S X, LIANG Z Y, ZHANG D L, et al. Research on extraction and analysis of rosmarinic acid in *Mentha Haplocalyx* Briq[J]. Food Science, 2005, 11: 192-193.
- [24] ZHU Z, ZHANG H, ZHAO L, et al. Rapid separation and identification of phenolic and diterpenoid constituents from *Radix Salvia miltiorrhizae* by high-performance liquid chromatography diode-array detection, electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry and electrospray [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2007, 21(12): 1 855-1 865.
- [25] SHE G M, XU C, LIU B. New monocyclic monoterpene glycoside from *Mentha haplocalyx* Briq [J]. Chemistry Central Journal, 2012, 6(1): 37.
- [26] YOSHIKAWA M, UEMURA T, SHIMODA H, et al. Medicinal foodstuffs. XVIII. Phytoestrogens from the aerial part of *Petroselinum crispum* Mill. (parsley) and structures of 6"-acetylapiin and a new monoterpene glycoside, petroside[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 2000, 48(7): 1 039-1 044.
- [27] CHEN Y, ZHAO Z, CHEN H, et al. Chemical differentiation and quality evaluation of commercial Asian and American ginsengs based on a UHPLC-Q TOF-MS/MS metabolomics approach[J]. Phytochemical Analysis Pca, 2015, 26(2): 145-160.

附表 1 UHPLC-ESI-MS/MS 技术鉴定薄荷水提取物中的主要化学成分  
Attached table 1 Summary of chemical constituents identified in Menthae Haplocalycis herba by UHPLC-ESI-MS/MS

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>r</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                       | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>-6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                               | 鉴定结果<br>Identification results                                                                                                               |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | F1                                | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>    | 285.0750                              | 285.0758                                   | -2.60                            | 285(5),269(11),267(92),257(69),239(39),229(10),215(100),211(25),197(28),193(11) | 6,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavone                                                                                                           |
| 2         | T1                                | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub> Na | 429.2085                              | 429.2095                                   | -2.41                            | 411(21),371(31),359(17),341(100),249(13)                                        | 2,4-Dihydroxy-4-[(1 <i>E</i> )-3-hydroxy-1-buten-1-yl]-3,5,5-trimethylcyclohexyl β-D-glucopyranoside $\Delta$                                |
| 3         | T2                                | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub>    | 185.1168                              | 185.1172                                   | -2.38                            | 167(100),157(14),149(19),143(6)                                                 | (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )-2, 3-Dihydroxy-3-methyl-6-(propan-2-ylidene)cyclohexanone                                                         |
| 4         | F2                                | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub>    | 331.0808                              | 331.0812                                   | -1.27                            | 313(93),295(3),285(100),267(15),255(9),249(3)                                   | 5,5'-Dimethoxy-7,8,4'-trihydroxyflavone                                                                                                      |
| 5         | T3                                | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na | 369.1510                              | 369.1520                                   | -2.76                            | 351(17),323(10),207(21),203(100),201(24),191(20),189(41)                        | (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-3-Hydroxy-1-isopropenyl-4-methyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-yl β-D-glucopyranoside $\Delta$ |
| 6         | F3                                | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>    | 285.0751                              | 285.0758                                   | -2.39                            | 285(3),269(7),267(72),257(78),239(38),229(18),215(100),211(20),197(25),193(11)  | 5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavone                                                                                                           |
| 7         | T4                                | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>    | 167.1063                              | 167.1067                                   | -2.19                            | 149(55),139(34),125(100),123(15),121(29),113(18),107(31)                        | (6 <i>S</i> )-5-Hydroxy-3-methyl-6-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-2-enone                                                                          |
| 8         | T5                                | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub>    | 185.1167                              | 185.1172                                   | -2.60                            | 167(100),149(14),139(16),125(34)                                                | (1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> )-1,2-Dihydroxy- <i>p</i> -menth-4(8)-en-3-one                                                                      |
| 9         | T6                                | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na | 369.1510                              | 369.1520                                   | -2.76                            | 354(4),351(7),309(5),279(4),207(100),203(7),185(21)                             | Petroside $\Delta$                                                                                                                           |
| 10        | T7                                | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub>    | 169.1217                              | 169.1223                                   | -3.47                            | 151(100),141(6),133(4)                                                          | (1 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )-3, 3, 5-Trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-5-en-4-ol                                                                |
| 11        | T8                                | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na | 371.1664                              | 371.1676                                   | -3.47                            | 353(0.3),203(100),201(7),193(3),191(3)                                          | (1 <i>R</i> , 4 <i>R</i> )-4-Methoxy-3, 3, 5-trimethyl-2-oxabicyclo-[2.2.2]oct-5-ene $\Delta$                                                |
| 12        | T9                                | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub> Na | 429.2083                              | 429.2095                                   | -2.92                            | 411(13),371(100),341(10),249(12),203(17),191(6)                                 | (3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>E</i> ,9 <i>S</i> )-Megastigman-7-ene-3,5,6,9-tetrol-3-O-β-D-glucopyranoside $\Delta$              |

续表 1

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>r</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                        | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>−6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                   | 鉴定结果<br>Identification results                                                                                                        |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 13        | T10                               | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Na  | 373.1820                              | 373.1833                                   | −3.59                            | 355(100),211(1),193(1)                                              | Bohenoside A * Δ                                                                                                                      |
|           |                                   | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Na  | 373.1824                              | 373.1833                                   | −2.38                            | 355(100),354(9),336(2),327(1),326(2),283(1)                         | Bohenoside A Δ                                                                                                                        |
| 14        | T11                               | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na  | 369.1514                              | 369.1520                                   | −1.68                            | 355(100),211(5),202(6)                                              | (4S)-4-[2-(β-D-Glucopyranosyloxy)-2-propenyl]-1-cyclohexene-1-carboxylic acid Δ                                                       |
| 15        | T12                               | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>8</sub> Na  | 373.1827                              | 373.1833                                   | −1.63                            | 355(100),345(1),329(3),327(2),255(1),211(5),202(6)                  | (2R,3S,4R,5R,6S)-2-((2,5-Dihydroxy-5-isopropyl-2-methylcyclohexyl)oxy)-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-3,4,5-triol Δ             |
| 16        | F4                                | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>16</sub>    | 611.1596                              | 611.1607                                   | −1.82                            | 593(100),575(19),557(8),545(8),539(6),527(8),491(11),473(25),355(5) | 5,7,3',4'-Tetrahydroxy-3- <i>L</i> -O-rutinoside                                                                                      |
| 17        | T13                               | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>     | 167.1062                              | 167.1067                                   | −2.79                            | 149(100),139(6),137(13),131(16),121(28),107(9)                      | (4R)-4-Hydroxy- <i>p</i> -mentha-1,8-dien-3-one                                                                                       |
| 18        | F5                                | C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub>    | 581.1859                              | 581.1865                                   | −1.09                            | 563(58),419(49),435(5),401(55),383(100),289(83),269(37),181(31)     | Narrituin                                                                                                                             |
| 19        | T14                               | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na  | 369.1512                              | 369.1520                                   | −2.27                            | 351(32),350(27),309(15),279(28),259(100),249(8),207                 | (R)-Methyl-6,6-dimethyl-3-((2R,3R,4S,5S,6R)-3,4,5-trihydroxy-6-(hydroxymethyl)tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxycyclohex-1-enecarboxylate Δ |
| 20        | P1                                | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub> Na | 559.1782                              | 559.1786                                   | −0.78                            | 541(100),540(78),513(22),499(20),427(40),397(22),367(28)            | (1R,3S,3aS,6R,6aS)-3,6- <i>bis</i> -(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)tetrahydro-1H,3H-furo[3,4- <i>c</i> ]furan-1-yl β-D-glucopyranoside Δ  |
| 21        | T15                               | C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub> Na  | 369.1513                              | 369.1520                                   | −1.92                            | 351(5),309(2),259(100),207(2)                                       | Rehmapicroside Δ                                                                                                                      |
| 22        | F6                                | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>15</sub>    | 595.1642                              | 595.1657                                   | −2.63                            | 577(100),559(22),541(6),529(14),511(9),475(10),457(30)              | 5,3',5'-Trihydroxy-7- <i>O</i> -rutinoside                                                                                            |
| 23        | T16                               | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>     | 167.1063                              | 167.1067                                   | −2.25                            | 149(100),137(10),131(13),121(29),107(10)                            | (4S)-4-Hydroxy- <i>p</i> -mentha-1,8-dien-3-one                                                                                       |
| 24        | P2                                | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>11</sub> Na | 531.1824                              | 531.1837                                   | −2.36                            | 513(100),501(23),471(3),369(3),363(11),351(2)                       | Clemastatin A Δ                                                                                                                       |

续表 1

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>R</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                        | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>-6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                       | 鉴定结果<br>Identification results                                                                                                                           |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 25        | T17                               | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>     | 167.1063                              | 167.1067                                   | -2.01                            | 149(100), 131(10), 121(91), 109(43), 93(39), 75(10)                     | Menthallactone                                                                                                                                           |
| 26        | P3                                | C <sub>25</sub> H <sub>32</sub> O <sub>11</sub> Na | 531.1819                              | 531.1837                                   | -3.39                            | 513(100), 501(48), 487(1), 369(7), 351(3)                               | (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-2-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-(hydroxymethyl)-5-(3-hydroxypropyl)-2,3-dihydro-1-benzofuran-7-yl β-D-glucopyranoside $\Delta$ |
| 27        | T18                               | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>     | 167.1063                              | 167.1067                                   | -2.19                            | 149(32), 139(6), 121(30), 107(100), 93(8)                               | ( <i>R</i> )-(-)Perillic acid                                                                                                                            |
| 28        | P4                                | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub> Na | 559.1775                              | 559.1786                                   | -1.98                            | 541(100), 540(53), 523(24), 397(96), 379(33), 365(28), 309(33)          | 4β-[(β-D-Glucopyranosyl)hydroxy]pinoresinol $\Delta$                                                                                                     |
| 29        | P5                                | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub> Na | 559.1771                              | 559.1786                                   | -2.64                            | 541(56), 540(41), 397(100), 395(60), 361(30), 337(40), 181(23)          | (+)-1-Hydroxypinoresinol-1- <i>O</i> -β-D-glucoside $\Delta$                                                                                             |
| 30        | F7                                | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>16</sub>    | 611.1586                              | 611.1607                                   | -3.32                            | 593(90), 575(9), 465(100), 464(23), 449(19), 355(36), 303(80), 267(11)  | Rutin                                                                                                                                                    |
| 31        | T19                               | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub>     | 169.1218                              | 169.1223                                   | -2.94                            | 151(99), 141(10), 123(100), 109(53), 107(93), 59(6)                     | (6 <i>S</i> )-1,3,3-Trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.2]oct-4-en-6-ol                                                                                           |
| 32        | F8                                | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>11</sub>    | 449.1058                              | 449.1078                                   | -4.54                            | 287(100)                                                                | Luteolin-7- <i>O</i> -glucoside*                                                                                                                         |
| 33        | F9                                | C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>11</sub>    | 449.1063                              | 449.1078                                   | -3.45                            | 431(3), 413(1), 403(1), 287(100)                                        | Luteolin-7- <i>O</i> -glucoside                                                                                                                          |
| 34        | F10                               | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>15</sub>    | 595.1640                              | 595.1657                                   | -2.94                            | 577(2), 449(100), 287(10)                                               | Luteolin-7- <i>O</i> -rutinoside                                                                                                                         |
| 35        | PA1                               | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>12</sub>    | 463.0854                              | 463.0871                                   | -3.70                            | 445(0.33), 416(0.1), 287(100)                                           | 2-(2,5-Dihydroxyphenyl)-5-hydroxy-4-oxo-4H-chromen-7-yl β-D-glucopyranosiduronic acid                                                                    |
| 36        | PA2                               | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>       | 181.0491                              | 181.0495                                   | -2.57                            | 163(100), 153(51), 135(32), 121(5)                                      | 2,3-Dihydroxy-3-phenyl-acrylic acid                                                                                                                      |
| 37        | P6                                | C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub>     | 341.0649                              | 341.0656                                   | -1.87                            | 323(100), 297(15), 295(10), 187(34), 163(13), 147(15)                   | 2,9,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-benzo[ <i>f</i> ]naphtho[1,8- <i>bc</i> ]oxepine-8-carboxylic acid                                                |
| 38        | F11                               | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub> Na | 559.1774                              | 559.1786                                   | -2.09                            | 541(56), 540(73), 513(11), 495(16), 397(100), 379(42), 360(17), 359(19) | 8-Hydroxypinoresinol-4'- <i>O</i> -β-D-glucopyranoside $\Delta$                                                                                          |
|           |                                   | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub>     | 331.0805                              | 331.0812                                   | -2.29                            | 313(100), 285(80), 267(11), 255(25), 254(3)                             | 5,5'-Dimethoxy-6,7,4'-trihydroxyflavone                                                                                                                  |

续表 1

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>r</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                        | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>-6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                                                  | 鉴定结果<br>Identification results                                                                                                                                                          |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 39 T20    | 15.68                             | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub> Na  | 397.2187                              | 397.2197                                   | -2.55                            | 379(79), 378(100), 369(11), 353(23), 351(10), 350(15), 307(14), 273(11), 203(77), 185(15)          | Linaronoside BΔ                                                                                                                                                                         |
| 40 F12    | 15.72                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>     | 285.0754                              | 285.0758                                   | -1.40                            | 270(3), 269(2), 267(100), 257(20), 249(16), 242(1), 239(8)                                         | 6,7-Dihydroxy-4'-methoxyflavone                                                                                                                                                         |
| 41 PA3    | 16.01                             | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>16</sub>  | 741.1406                              | 741.1426                                   | -2.67                            | 723(7), 722(13), 579(6), 561(100), 363(6)                                                          | 3-Sodium lithospermate B                                                                                                                                                                |
| 42 T21    | 16.07                             | C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>7</sub> Na  | 397.2189                              | 397.2197                                   | -1.95                            | 379(95), 378(75), 353(14), 351(100), 340(12), 307(15), 247(13), 235(14), 185(12)                   | Linaronoside AΔ                                                                                                                                                                         |
| 43 T22    | 16.09                             | C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> Na  | 355.1719                              | 355.1727                                   | -2.38                            | 337(13), 336(4), 323(3), 267(16), 203(100), 193(23), 185(8)                                        | (1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 4 <i>S</i> )- <i>trans</i> -1, 8-cineole-2- <i>O</i> -β-D-glucopyranoside                                                                                    |
| 44 F13    | 17.00                             | C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub>    | 581.1987                              | 581.1865                                   | 4.93                             | 563(32), 545(61), 527(26), 461(13), 459(30), 435(100), 419(83), 417(75), 401(24), 315(37), 273(30) | Naringin*                                                                                                                                                                               |
|           | 16.26                             | C <sub>27</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub>    | 581.1849                              | 581.1865                                   | -2.65                            | 563(63), 545(35), 435(37), 419(100), 417(29), 401(29), 383(14), 315(15), 273(31)                   | Naringin                                                                                                                                                                                |
| 45 F14    | 16.46                             | C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> O <sub>14</sub>    | 579.1691                              | 579.1708                                   | -2.94                            | 561(1), 433(100), 417(2), 271(10)                                                                  | Apigenin-7- <i>O</i> -rutinoside                                                                                                                                                        |
| 46 PA4    | 16.78                             | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>16</sub>  | 741.1408                              | 741.1426                                   | -2.42                            | 723(9), 722(18), 579(71), 573(11), 561(100), 543(26), 533(26), 517(11), 381(11)                    | 4-Sodium lithospermate B                                                                                                                                                                |
| 47 P7     | 16.85                             | C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>12</sub> Na | 559.1767                              | 559.1786                                   | -3.39                            | 541(54), 540(34), 529(22), 513(27), 397(100), 379(46), 185(15)                                     | 4- <i>O</i> -(4-[(1 <i>S</i> , 6 <i>R</i> )-6-Hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) tetrahydro-1 <i>H</i> , 3 <i>H</i> -furo[3, 4- <i>c</i> ]furan-1-yl]-2-methoxyphenyl) hexopyranoseΔ |
| 48 F15    | 17.45                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>     | 301.0700                              | 301.0707                                   | -2.08                            | 301(5), 287(6), 286(100)                                                                           | Chrysocerial                                                                                                                                                                            |
| 49 F16    | 17.45                             | C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> O <sub>15</sub>    | 609.1794                              | 609.1814                                   | -3.31                            | 463(100), 301(11)                                                                                  | Diosmin*                                                                                                                                                                                |
|           | 17.45                             | C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> O <sub>15</sub>    | 609.1798                              | 609.1814                                   | -2.70                            | 463(100), 301(12)                                                                                  | Diosmin                                                                                                                                                                                 |
| 50 F17    | 17.64                             | C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> O <sub>15</sub>    | 611.1958                              | 611.1970                                   | -2.04                            | 593(27), 575(32), 489(22), 465(58), 464(40), 463(12), 449(100), 447(60), 345(23), 303(34)          | Hesperidin*                                                                                                                                                                             |
|           | 17.64                             | C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> O <sub>15</sub>    | 611.1957                              | 611.1970                                   | -2.14                            | 593(14), 575(17), 489(11), 465(52), 464(100), 463(35), 449(43), 447(26), 345(10), 303(15)          | Hesperidin                                                                                                                                                                              |

续表 1

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>R</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                       | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>-6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                | 鉴定结果<br>Identification results               |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 51 PA5    | 17.65                             | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>      | 181.0492                              | 181.0495                                   | -1.63                            | 163(100),153(11),139(9),135(6),121(3)                            | 2,4-Dihydroxycinnamic acid                   |
| 52 F18    | 17.66                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub>    | 345.0963                              | 345.0969                                   | -1.82                            | 327(15),303(1),221(4),195(100),177(1)                            | 3,4-Dihydroxy-5,6,7-trimethoxyflavone        |
| 53 F19    | 17.68                             | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>    | 303.0857                              | 303.0863                                   | -2.06                            | 285(14),179(47),177(100),153(27),145(3),137(1),117(1)            | Homocericdietylol                            |
| 54 PA6    | 17.87                             | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>16</sub> | 741.1415                              | 741.1426                                   | -1.52                            | 723(51),579(53),561(100),543(20),533(28)                         | 3'-Sodium lithospermate B                    |
| 55 F20    | 17.95                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>    | 301.0700                              | 301.0707                                   | -2.37                            | 301(6),287(8),286(100),283(4),255(1)                             | Hispidulin                                   |
| 56 F21    | 17.97                             | C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> O <sub>12</sub>   | 463.0861                              | 463.0871                                   | -2.19                            | 453(18),341(5),301(57),287(100),228(4)                           | Luteolin-7- <i>O</i> -glucuronide            |
| 57 PA7    | 18.17                             | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>      | 181.0430                              | 181.0495                                   | -2.90                            | 163(74),153(100),145(36),139(14),135(17),121(19),109(7)          | (4-Formylphenoxy)acetic acid                 |
| 58 F22    | 18.23                             | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>    | 303.0854                              | 303.0863                                   | -2.95                            | 285(13),179(54),177(100),153(30),145(4),137(1)                   | Hesperetin                                   |
| 59 PA8    | 18.27                             | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>16</sub> | 741.1408                              | 741.1426                                   | -2.50                            | 723(2),579(100),561(26),533(21),517(14),381(3),355(3)            | 9"-Sodium lithospermate B                    |
| 60 PA9    | 18.46                             | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>      | 181.0430                              | 181.0495                                   | -2.90                            | 163(100),153(52),139(19),135(19),121(5)                          | 4,σ-Dihydroxycinnamic acid                   |
| 61 PA10   | 18.58                             | C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>16</sub> | 741.1411                              | 741.1426                                   | -2.02                            | 723(10),722(14),579(100),563(15),561(62),560(23),533(31),517(19) | 9"-Sodium lithospermate B                    |
| 62 PA11   | 18.77                             | C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub>    | 341.0648                              | 341.0656                                   | -2.40                            | 323(100),309(76),297(42),295(24),228(49),187(10)                 | 2,4,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-benzo |
| 63 PA12   | 19.76                             | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>      | 181.0491                              | 181.0495                                   | -2.29                            | 163(100),153(13),151(2),135(11),121(3)                           | [f]naphtho[1,8-bc]oxepine-8-carboxylic acid  |
| 64 PA13   | 19.76                             | C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub>    | 341.0648                              | 341.0656                                   | -2.23                            | 323(100),309(27),297(18),295(15),187(27),163(14),147(24)         | Caffeic acid                                 |
| 65 F23    | 20.00                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>    | 285.0750                              | 285.0758                                   | -2.49                            | 285(50),271(6),269(100),242(16),239(4),159(4),153(7),133(3)      | Salvanolic acid G                            |
| 66 F24    | 19.99                             | C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub>   | 593.1853                              | 593.1865                                   | -1.99                            | 447(100),285(12)                                                 | Acacetin                                     |
|           | 20.01                             | C <sub>28</sub> H <sub>33</sub> O <sub>14</sub>   | 593.1843                              | 593.1865                                   | -3.63                            | 447(100),285(12)                                                 | Buddleioside*                                |
| 67 F25    | 20.04                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>    | 301.0700                              | 301.0707                                   | -2.08                            | 301(20),287(12),286(100),283(6),269(4),255(3),241(3),177(1)      | Buddleioside                                 |
|           |                                   |                                                   |                                       |                                            |                                  |                                                                  | Diosmetin                                    |

续表 1

| 序号<br>No. | 保留时间<br><i>t<sub>r</sub></i> /min | 分子式<br>Molecular<br>formula                     | 实际值<br>Actual<br>values( <i>m/z</i> ) | 理论值<br>Theoretical<br>values( <i>m/z</i> ) | 误差<br>Error/<br>10 <sup>-6</sup> | 裂解碎片<br>Fragments                                                      | 鉴定结果<br>Identification results                                                            |
|-----------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 68 F26    | 20.23                             | C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub>  | 595.2009                              | 595.2021                                   | -2.02                            | 577(33), 559(28), 449(42), 448(100), 433(39), 287(22)                  | Didymin                                                                                   |
| 69 PA14   | 20.35                             | C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>    | 181.0492                              | 181.0495                                   | -2.13                            | 163(100), 153(9), 145(11), 139(13), 135(14), 109(2)                    | <i>Trans</i> -2,3-Dihydroxycinnamic acid                                                  |
| 70 PA15   | 20.37                             | C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> O <sub>7</sub>  | 341.0647                              | 341.0656                                   | -2.67                            | 323(100), 309(20), 297(20), 295(18), 231(6), 187(28), 147(30)          | 2,11,12-Trihydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-benzo [f]naphtho[1,8-bc]oxepine-8-carboxylic acid |
| 71 F27    | 20.43                             | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub>  | 331.0802                              | 331.0812                                   | -3.02                            | 331(8), 316(100), 313(5), 285(4)                                       | Jaceosidin                                                                                |
| 72 F28    | 20.55                             | C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>  | 285.0753                              | 285.0758                                   | -1.51                            | 285(47), 270(100), 267(3), 241(16), 239(2), 152(5), 133(3)             | Genkwamin                                                                                 |
| 73 F29    | 20.98                             | C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub>  | 331.0804                              | 331.0812                                   | -2.38                            | 316(69), 301(36), 298(100), 213(3)                                     | 5,6,4'-Trihydroxyl-7,8-dimethoxy flavone                                                  |
| 74 PA16   | 21.35                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub>  | 361.0912                              | 361.0918                                   | -1.76                            | 343(5), 315(30), 181(3), 163(100), 145(9)                              | Rosmarinic acid*                                                                          |
| 75 F30    | 21.35                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub>  | 361.0911                              | 361.0918                                   | -1.84                            | 343(100), 315(36), 181(33), 163(5)                                     | Rosmarinic acid                                                                           |
| 76 F31    | 22.69                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>8</sub>  | 361.0908                              | 361.0918                                   | -2.86                            | 346(100), 343(2), 331(78), 328(54), 313(34), 300(15), 299(4)           | Xanthomicrol                                                                              |
| 77 F32    | 23.24                             | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>8</sub>  | 375.1065                              | 375.1074                                   | -2.49                            | 360(67), 359(8), 345(44), 342(100), 271(3), 213(3)                     | Thymonin                                                                                  |
| 78 T23    | 23.70                             | C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>  | 167.1063                              | 167.1067                                   | -2.19                            | 149(58), 139(67), 131(13), 125(55), 121(100), 111(20), 107(38), 95(32) | 5,7-Dihydroxy-6,8,3',4'-tetramethoxyflavone                                               |
| 79 F33    | 24.10                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub>  | 345.0960                              | 345.0969                                   | -2.43                            | 330(100), 315(71), 312(53), 297(30), 284(12)                           | (S)-(-)-Perillic acid                                                                     |
| 80 F34    | 24.41                             | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>8</sub>  | 375.1069                              | 375.1074                                   | -1.53                            | 360(100), 357(8), 345(92), 342(46), 327(35), 314(14)                   | Nevadensin                                                                                |
| 81 F35    | 24.51                             | C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> O <sub>7</sub>  | 345.0962                              | 345.0969                                   | -1.91                            | 330(65), 329(9), 315(42), 312(100), 213(2)                             | 5,6-Dihydroxy-7,3',4'-trimethoxyflavone                                                   |
| 82 F36    | 25.09                             | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub>  | 359.1119                              | 359.1125                                   | -1.89                            | 344(75), 343(13), 326(100), 315(1), 298(4)                             | 5-Hydroxy-6,7,3',4'-tetramethoxyflavone                                                   |
| 83 F37    | 26.12                             | C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> O <sub>8</sub>  | 389.1223                              | 389.1231                                   | -2.17                            | 374(95), 373(4), 359(100), 356(46), 341(43), 328(15)                   | 5-Hydroxy-6,7,8,3',4'-pentamethoxyflavone                                                 |
| 84 F38    | 27.29                             | C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub>  | 359.1115                              | 359.1125                                   | -2.76                            | 344(100), 329(82), 326(49), 311(35), 298(12)                           | Gardenin B                                                                                |
| 85 T24    | 29.52                             | C <sub>42</sub> H <sub>73</sub> O <sub>15</sub> | 817.4970                              | 817.4944                                   | 3.12                             | 799(22), 798(36), 781(11), 656(17), 642(100), 624(61), 446(14)         | Floralquinguenoside C                                                                     |

注：“\*”表示标准品；“Δ”表示加合离子 [M+Na]<sup>+</sup>；“F”表示黄酮类化合物；“PA”表示酚酸类化合物；“T”表示萜类化合物；“P”表示甾素类化合物